

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-348457

(P2001-348457A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl.⁷

C 08 J 11/28

C 08 G 18/82

// C 08 L 75:04

識別記号

F I

テーマコード^{*} (参考)

C 08 J 11/28

C 08 G 18/82

C 08 L 75:04

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-78150 (P2001-78150)

(22) 出願日

平成13年3月19日 (2001.3.19)

(31) 優先権主張番号

特願2000-101709 (P2000-101709)

(32) 優先日

平成12年4月4日 (2000.4.4)

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

(71) 出願人

501140544 三井武田ケミカル株式会社

東京都千代田区霞ヶ関3-2-5

(72) 発明者

村山 公一

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー

内

(72) 発明者

児玉 勝久

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85

号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー

内

(74) 代理人

100103517

弁理士 岡本 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンの分解方法

(57) 【要約】

【課題】 加水比を小さくしてもポリウレタン樹脂を短時間でしかも完全に原料であるポリオール化合物とポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物に分解することが可能なポリウレタンの分解方法を提供する。

【解決手段】 ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、分解生成したポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分離するポリウレタンの分解方法、並びに該分解物を高温高圧水により加水分解して、ポリアミン及び／又はポリオール化合物を回収する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、分解生成したポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分離することを特徴とするポリウレタンの分解方法。

【請求項2】 ポリアミン化合物よりも等重量以上のポリウレタンを分解する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ポリアミン化合物に対して2～10倍(重量比)のポリウレタンを分解する請求項2に記載の方法。

【請求項4】 ポリアミン化合物がトルエンジアミンである請求項1～3に記載の方法。

【請求項5】 ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、ポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分離し、次いで該固形分を除いた後、200～320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン及び／又はポリオール化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法。

【請求項6】 ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、ポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分離し、次いで該固形分にポリアミン化合物を加えて溶解し、必要により不溶物を除いた後、200～320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン及び／又はポリオール化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法。

【請求項7】 ポリウレタンを少量のポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、分解生成したポリオールを含有する液状物と、液状物に不溶な尿素体を含有する固形分に分離することを特徴とするポリウレタンの分解方法。

【請求項8】 請求項7で得られた固形分にポリアミン化合物を加えて溶解し、必要により不溶物を除いた後、200～320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリウレタン樹脂製品の成形加工工程で生み出される切断片や製品として利用された後の廃物などを化学的に分解しポリウレタン樹脂の原料であるポリアミン化合物およびポリオール化合物を工業的有利に回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリウレタン樹脂は軟質、半硬質、硬質ウレタンフォームとしてソファー、ベッドなどの家具や

寝具、自動車などのシートなどのクッション材、冷蔵庫などの断熱材などに広範かつ多量に用いられておりまたエラストマーとして靴底、タイヤ、ベルトなどにも数多く用いられている。最近資源の保護、環境保全が重要視されるに至り、各種プラスチック製品のリサイクル、リユース方法が検討されており、ポリウレタン樹脂もその例外ではない。これまで知られているポリウレタン樹脂のリサイクル方法は(1)マテリアルリサイクル技術(2)ケミカルリサイクル技術および(3)エネルギーリサイクル技術に大別することが出来る。

【0003】 (1)のマテリアルリサイクル技術は、ポリウレタンフォームのリボンドや圧縮成形等の手段でクッション材として再利用する方法、フォームやエラストマーを粉碎し新たな原料に充填材等として混合利用する方法などが検討されている。

(2)のケミカルリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂をその原料あるいは原料として利用可能な化学物質に分解して再利用する方法で、グリコール分解法、アミン分解法、加水分解法などが知られている。

(3)のエネルギーリサイクル技術は、ポリウレタン樹脂を燃料として用い熱や蒸気として回収する技術である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記(1)の技術は製品における品質面での問題があり、用途はごく一部に限られる。(3)の技術は燃焼による有害物質の発生など、新たな公害問題を引き起こす危険性が指摘されている。前記(2)のケミカルリサイクル技術は、もしそれが経済的かつ工業的に実施可能であれば、回収して得られた化合物の応用範囲も広く、理想的なリサイクル技術といえる。

【0005】 しかしグリコール分解法やアミン分解法は、ポリウレタン樹脂中に存在するウレタン結合、尿素結合、ビウレット結合、アロファネート結合などの種々の結合の中で、比較的分解を受けやすいウレタン結合をグリコールやアミン化合物で切断し、交換反応により液状化するものである。その際、分解剤として使用したグリコールやアミンは新たにウレタン結合や尿素結合を生成して、ウレタンや尿素誘導体として液状分解物中に取り込まれる。したがって、この技術ではポリウレタン樹脂の出発原料であるポリオールやポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物にまで分解されて回収されるものでないで回収物の用途も限定される。

【0006】 また特公昭42-10634号公報、特公昭43-21079号公報、特公昭48-5280号公報にはウレタン重合物をアミン化合物とアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の化合物で熱分解しウレタン重合物の原料であるポリエーテルと、ポリイソシアネートのイソシアネート基がアミノ基に変じたアミン誘導体の回収方法が記載されている。この方法ではアルカリ金属

もしくはアルカリ土類金属から生じる塩の除去および処理が必要となる。またこの方法では得られた分解物は液状であり分離方法が煩雑になるという問題点もある。実際にはポリエーテル中に微量のアミンが混合されていると原料として使用できないために実用化には至っておらずアミン分解後の処理方法が求められている。

【0007】また水を分解剤としてポリウレタン樹脂を加水分解する方法も提案されている。例えば特開昭54-70377号公報には、ポリウレタンフォームを300℃の温度でアルカリ金属やアルカリ土類金属化合物の存在下、0.4~10気圧の加熱水蒸気で加水分解させる方法が開示されている。このような低圧の水蒸気を使った場合には反応時間が遅く、触媒の存在が不可欠であることを示唆している。

【0008】最近、高温高圧水を使って高分子化合物を低分子化する方法も報告されている(WO 98/34904)。この方法の原料となるウレタン廃材が、ポリウレタン樹脂のみからなり、加水分解されない異物を含んでいない場合には、この方法も利用価値があると考えられる。しかし、ポリウレタン樹脂を含む廃材の中で、最も多量に排出されるのは、自動車用シートのシュレッダーダストであり、これはシートの表層材である繊維や皮革などの加水分解されない異物の裁断片をかなり含んでいる。したがって原料としてこのシュレッダーダストを用いる限り、加水分解工程に付しても分解されなかつたものが異物として分解液に混じって残存してくる。そしてこの分解液から異物を除去するには、反応容器を常圧に戻して済過する必要が生じ、連続的に加水分解処理をすることは困難である。

【0009】しかしポリウレタン樹脂は疎水性であり、その上、通常繊維などと複合化して使われる場合が多く、例えば自動車のシートのシュレッダーダストなどでは表面材である繊維素材の混入は避けられない。この方法をバッチ法で行う場合には、嵩高いフォームを処理するためには加水比(水/被加水分解化合物の比率)を高くせざるを得ない。従って大型の高圧設備を要する上にエネルギーコストも高くなり経済的な方法とは言い難い。

【0010】一方、設備を小型化し、エネルギー効率を向上させるためには、当然の事ながら連続化が考えられる。また、たとえ連続供給が可能となつても、ポリウレタン樹脂は疎水性であるため、加水分解に時間を要し、最大の問題は前述のシュレッダーダストのように異種の繊維、布などが混入してきた場合には、それらが装置の圧力調整弁に詰まつたり、弁座の閉塞を阻害し高温高圧の液層状態を維持できない恐れがある。これらを解決する手段として加水分解処理を行う前に液状化する方法が考えられる。

【0011】特開平11-80419号公報にはポリウレタン廃棄物を密閉系で飽和水蒸気よりも多量に水が存

在する状態で加水分解して水溶性物質とした後に超臨界水酸化分解を行っている。この方法では水単独では反応が遅く効率的でないために実質上有機アルカリ性化合物が必要となる。また密閉系で圧力も必要となり設備上制約が生じる。

【0012】また本願と同一出願人による先願(特願平11-263424号)においては、ポリウレタン樹脂をポリアミン化合物、低分子グリコールまたはアミノアルコールを含む可溶化剤に溶解し、必要により不溶物を除去した後、200~320℃の液状水により加水分解し、生成したポリアミン化合物および/またはポリオール化合物を回収することを特徴とするポリウレタン樹脂の分解回収方法が提案されている。しかしこの方法はポリウレタンを該可溶化剤に完全に溶解させ、必要により繊維、皮革等の異物を除去して得られた溶液を液状水で加水分解する方法であり、分解されるポリウレタン樹脂に対してポリアミン化合物、低分子グリコールまたはアミノアルコール等の可溶化剤が多量に必要となり効率が悪くなるといった問題点がある。またすべて溶解しているので分離精製を行う際にも効率が悪くなるという問題点を生じる。

【0013】本発明の課題は加水比を小さくしてもポリウレタン樹脂を短時間でしかも完全に原料であるポリオール化合物とポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物に分解することが可能なポリウレタンの分解方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は

1. ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120~250℃に加熱分解し、分解生成したポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分離することを特徴とするポリウレタンの分解方法、

2. ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120~250℃に加熱分解し、ポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分解し、次いで該固形分を除いた後、200~320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン及び/又はポリオール化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法、

【0015】3. ポリウレタンをポリアミン化合物の存在下に120~250℃に加熱分解し、ポリオール及び該ポリオールに可溶の尿素体を含有する液状物と、不溶物である尿素体を含有する固形分に分解し、次いで該固形分にポリアミン化合物を加えて溶解し、必要により不溶物を除いた後、200~320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン及び/又はポリオール化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法、

4. ポリウレタンを少量のポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、分解生成したポリオールを含有する液状物と、液状物に不溶な尿素体を含有する固体分に分離することを特徴とするポリウレタンの分解方法。

5. ポリウレタンを少量のポリアミン化合物の存在下に120～250℃に加熱分解し、分解生成したポリオールを含有する液状物と、液状物に不溶な尿素体を含有する固体分に分離して得られた該固体分にポリアミン化合物を加えて溶解し、必要により不溶物を除いた後、200～320℃の高温高圧水により加水分解し、生成したポリアミン化合物を回収することを特徴とするポリウレタンから分解物の回収方法に係る。

【0016】本発明者らは、ポリウレタン樹脂の連続分解、回収法につき鋭意検討を重ねた結果、ポリウレタン樹脂をまずポリアミン化合物に溶解し、析出する不溶分を済過などの処理により容易に分離後、溶液についてはそのまま、不溶分については再度アミン化合物に加熱溶解後液状にして、それぞれ別個に高温高圧下の水槽に連続的に供給することにより加水比を小さくしてもポリウレタン樹脂を短時間でしかも完全に原料であるポリオール化合物とポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物に分解することが出来ることを見いだした。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明の分解対象物であるポリウレタン樹脂は一般にポリイソシアネート化合物と活性水素化合物を反応させることにより得られる高分子物質である。ポリイソシアネート化合物としてはイソシアネート基を2～3個有し、イソシアネート基当量が80～140のものが良く、例えばトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックMDI、水添MDI、変性MDI、イソホロジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDIなどが挙げられる。これらの中でもTDI、MDI、ポリメリックMDIが好ましく、TDIが特に好ましい。

【0018】活性水素化合物の代表的なものはポリオール化合物であり、このポリオール化合物としては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドと活性水素含有開始剤から誘導される2～8官能であり、OH価が20～500mg KOH/gのポリエーテルポリオールの他、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール等が挙げられる。これらの中でポリエーテルポリオールが特に好ましい。

【0019】本発明の方法においては、分子構造、構成単位、重合度の如何に拘わらず、ウレタン結合、アロハネート結合、ウレア結合、ビウレット結合、アミド結合などの結合を有する全てのポリウレタン樹脂を分解の対

象とすることが出来る。

【0020】本発明の分解対象物であるポリウレタン樹脂の形状としては、例えば、一般家庭や事務所で用いられているベッド、ソファー、椅子、自動車のシート、ヘッドレスト、サンバイザー、インパネ、アームレストなどのクッション材に用いられている軟質、半硬質、あるいは硬質ポリウレタンフォーム製品の成形加工時発生する不具合品や切り出し屑およびこれら製品が利用された後の廃品、またタイヤ、チューブ、靴底などのポリウレタン樹脂エラストマー製品の製造時の切断片や使用後の廃品などが挙げられる。特に好ましいのは軟質ポリウレタンフォーム製品である。

【0021】分解対象物がフォームの場合は、シェレッダーなどにより裁断したり、エラストマーの場合は粉碎機により粉碎しておくのが望ましいが、それらの中に製品を構成していた繊維、皮革、合成皮革、金属などが多少含まれていても差し支えない。

【0022】本発明に使用されるポリウレタン樹脂の可溶化剤であるポリアミン化合物としては通常のポリウレタン樹脂を構成する原料アミンが挙げられ、トルエンジアミンが代表的なものであるが、ジアミノジフェニルメタンやポリメチルポリフェニルポリアミンなどまたはこれらとの混合物も使用することが出来る。特に好ましいのはトルエンジアミンである。

【0023】ポリアミン化合物に対するポリウレタン樹脂の量は重量比で等量以上、好適には2～10倍程度であり、特に2～3倍が好ましい。このように本発明ではポリアミン化合物に対して多量のポリウレタン樹脂を処理することが可能である。0.5倍量以下では反応中に不溶分が生じしかも常温にすると全体が固体になるために作業上問題が生じる。

【0024】しかし少ない量のポリアミン化合物にポリウレタン樹脂を限界まで溶解させて、これを加熱分解すると、ポリアミン化合物は殆ど尿素体として固体分の方へ移行し、液状物としてはほぼポリオールからなる淡色の分解液が得られることが判明した。この場合のポリアミン化合物に対するポリウレタン樹脂の重量比は、用いるポリアミン化合物、ポリウレタン樹脂の種類にもよるが、通常は約3～10倍、好ましくは約3～7倍である。

【0025】前記ポリウレタン樹脂をポリアミン化合物で処理をする際の温度は通常120～250℃、好ましくは150～200℃である。温度が低すぎると処理に時間がかかり、温度が高すぎるとポリアミン化合物の分解や重合が起こり回収率が低下する。

【0026】ポリアミン化合物に対してポリウレタン樹脂を2～3倍程度用いたときは、分解後の液状物中にはポリオール、該ポリオールに可溶の尿素体が含有されるが、更に未分解でウレタン結合を有するポリオール、分解剤のポリアミン化合物も少量含まれることがある。

【0027】一方、ポリアミン化合物に対してポリウレタン樹脂を3～10倍程度と、少ないポリアミン化合物に多量のポリウレタン樹脂を溶解させて加熱分解させたときは、上記のように分解後の液状物はほぼ全てポリオールからなり、その色も淡色で、更に次工程で高温高圧水による加水分解を行うことなく、再利用可能なポリオールを回収することができる。

【0028】尚、分解反応後の固形分中には、液状物に不溶な尿素体、或いは更に被分解ポリウレタン樹脂に含まれていた繊維、有機フィラー等が含まれることがあるが、これ等の固形物は、沪過等の手段で上記ポリオールとは容易に分離できる。

【0029】上記ポリウレタン樹脂から得られた液状物は必要によりフィルターを通り不溶分や繊維等の異物を除き加水分解装置へと送られる。また不溶分は再度ポリアミン化合物を加え加熱下溶解し、溶液状態のまま必要に応じ不溶分や繊維などの異物を除き加水分解装置へと送られる。不溶分を再度ポリアミン化合物で溶解する際の温度は120～250℃、好ましくは150～200℃である。温度が低すぎると処理に時間がかかり、温度が高すぎるとポリアミン化合物の分解や重合が起こり回収率が低下する。またポリアミン化合物は不溶分の溶解が確認されれば特に言及しないが不溶分1に対しポリアミン化合物は重量比で0.5～2が好ましい。0.5以下では不溶分が多く残り2以上では溶解に寄与しないポリアミン化合物が多くなり効率が著しく低下するためである。

【0030】沪過器の具体的な例としてはテフロン（登録商標）、ポリフェニレンサルファイドやガラス繊維製の沪布、あるいはSUS製の金網やセラミックフィルターなどを備えた、自動フィルタープレス、回転円盤沪過器、円心分離型の沪過器などを使うことができる。

【0031】加水分解装置の構造については特に限定されるものではないが、その好ましい例として、塔底部でポリウレタン樹脂溶液と加熱水を混合させ、混合液を塔本体へ押し上げ、塔頂部に設けた圧力調整弁を通して連続的に分解液と発生する炭酸ガスを塔外へ排出するように設計されたものをあげることができる。要は加水分解に必要な加熱水の温度を保ちうる加圧と加水分解に必要な液滞留時間を確保しうる構造の装置であれば良い。

【0032】加水分解工程の温度は200～320℃、好ましくは240～300℃である。温度が低すぎると分解速度が遅く、また高すぎる場合にはポリエーテル鎖が切れたり、生成するポリアミン化合物の縮合などの副反応が起こる。本工程の圧力は直接収率に影響するものではないが、加熱水が液状を保ちうる以上の圧力に制御することが好ましい。また、被分解液と加熱水の重量割合（加水比）は分解するポリウレタン樹脂の種類によって変わってくるが、被分解液1に対し、加熱水は通常0.3～5.0、好ましくは0.5～3.0の範囲である。

加水比が低すぎるとポリアミン化合物やポリオール化合物への分解が不完全となり多すぎる場合には装置が大きくなる他、エネルギー消費が大きくなる。なお、この反応は無触媒でも進行するが、少量の、例えばポリウレタンに対して約0.001～0.1重量%のアルカリ金属水酸化物、アンモニアなどを触媒として使用することが出来る。加水分解に要する時間は、加水分解の温度や加水比にもよるが、通常5分～2時間、好ましくは10分～1時間程度である。

【0033】加水分解生成物はついで脱水装置へ導かれる。大部分の水及び炭酸ガスは圧力調整弁で減圧されることにより気化し、気体として回収されるが、必要に応じて減圧蒸留や乾燥窒素などを吹き込む等の手段により脱水することが出来る。

【0034】かくして得られた加水分解生成物は実質的にはポリアミン化合物とポリオール化合物の混合物であるが、蒸留や遠心分離あるいは溶媒抽出などの公知の手段でポリアミン化合物とポリオール化合物に分離することが出来る。これらの操作は、分解するポリウレタン樹脂の種類によって適宜選択すればよい。また加水分解物からポリアミン化合物を分離することなくプロピレンオキサイドのようなアルキレンオキサイドで処理しアミノ末端基を水酸基に変えポリオールとして利用することも出来る。

【0035】本発明の方法により得られるポリアミン類やポリオール類は、通常のポリウレタン製造に用いられる原料物質と同一の化合物であり、純度や品質はこれらと同等もしくは優れているのでそれぞれそのままポリウレタンの原料として使用することができる。また本発明で得られた不溶物である尿素体を含有する固形分は、各種樹脂の架橋剤あるいは反応性フィラーとして用いることが可能である。

【0036】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】実施例1

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた1000mlの4口フラスコ中に150gのトルエンジアミンを仕込み、200℃に昇温した。この液中に分子量3000のポリプロピレントリオールとトルエンジイソシアネート（タケネート80：武田薬品工業（株）製）を用いて発泡させた密度2.5kg/m³の軟質ポリウレタンフォームの裁断片を徐々に加え溶解させた。ポリウレタンフォームを150g加えた辺りから沈殿物が生じ、フォームの添加をさらに続けると沈殿物が多くなった。ポリウレタンフォームを合計400g加えさらに1時間反応させ、計6時間、200℃で反応させた。この液を25℃まで冷却し、100メッシュの金網で沪過を行い溶液250gと残渣270gが得られた。溶液の粘度は250

0 MPa·s (25°C) でアセチル価は 150 mg KOH/g であった。残渣はゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 及びNMRによりポリ尿素体を含有することが判明した。

【0038】実施例2

温度計及び圧力計を備えた 200 ml のオートクレーブ中に、実施例1で得られた溶液 40 g と純水 60 g を仕込み、窒素ガスで置換後 270°C まで昇温した。この時内圧は 6.7 MPa を示した。この温度で 20 分間放置したがこれ以上の昇圧は認められなかった。オートクレーブを室温まで冷却し、内容物をメタノールで希釈し GPC で分析した結果ポリオール部分については分子量 3000 のトリオールに相当するピーク以外に高分子物質は認められずまたアミンの領域でもトルエンジアミンに相当するピークのみが認められた。また NMR の分析で生成物中にはウレタン結合が存在しないことが確かめられた。これらの事実からポリウレタンフォームは完全にトルエンジアミンとポリプロピレンジリコールに分解されたことが確認された。

【0039】実施例3

実施例1で得られた残渣 270 g にさらにトルエンジアミンを 200 g を加え 200°C に加熱して溶解し 460 g の溶液を回収した。この溶液を実施例2と同様にしてオートクレーブ中で高温高圧水で加水分解を行ったところ、分解生成物は NMR よりトルエンジアミンであることが確認された。

【0040】実施例4

実施例1と同様の装置を用いトルエンジアミン 150 g と分子量 5000 、末端にエチレンオキサイドで活性化されたポリエーテルトリオールおよびトルエンジイソシアネートを原料として用いて発泡成形させた自動車用シートモールドフォーム (密度 50 kg/m³) の裁断片 400 g を徐々に加え 10 時間 200°C で反応させた。この液を 25°C まで冷却し、100 メッシュの金網で済過を行い溶液 380 g と残渣 110 g が得られた。溶液の粘度は 3400 mPa·s (25°C) でアセチル価は 190 mg KOH/g であった。

【0041】実施例5

温度計及び圧力計を備えた 200 ml のオートクレーブ中に、実施例4で得られた溶液 30 g と純水 70 g を用いて実施例2と同様に加熱し 290°C で 30 分間放置し

た。この時圧力は 4.9 MPa で一定となった。装置を室温まで冷却し内容物を上記と同様にして分析を行った結果生成物中にはウレタン結合は存在せず GPC の分析でもトルエンジアミンと原料として用いたポリエーテルポリオールに基づくピークが観察された。

【0042】実施例6

実施例4で得られた残渣 110 g にさらにトルエンジアミンを 100 g を加え 200°C に加熱して溶解し 150 g の溶液を回収した。この溶液を実施例5と同様にしてオートクレーブ中で高温高圧水で加水分解を行ったところ、分解生成物は NMR よりトルエンジアミンであることが確認された。

【0043】実施例7

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えた 1000 ml の 4 口フラスコ中に 100 g のトルエンジアミンを仕込み、200°C に加熱した。この液中に実施例1と同様にして発泡させた密度 25 kg/m³ の軟質ポリウレタンフォームの裁断片を徐々に加え溶解させた。ポリウレタンフォームを 150 g 加えた辺りから沈殿物が生じ、フォームの添加をさらに続けると沈殿物が多くなった。ポリウレタンフォームを合計 400 g 加えさらに 1 時間反応させ、計 6 時間、200°C で反応させた。この液を 100°C まで冷却し、済過を行い 240 g の溶液が得られた。溶液の粘度は 1200 mPa·s でアセチル価は 94 mg KOH/g であった。これから計算されるポリプロピレントリオール中のアミン量はトルエンジアミン換算で 2 wt % となる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、加水比を小さくしてもポリウレタン樹脂を短時間でしかも完全に原料であるポリオール化合物とポリイソシアネートの中間体であるポリアミン化合物に分解することができる。本発明によればポリウレタンの分解液化により連続化が可能で、しかも異物の除去が簡単である。またポリオールとポリアミン化合物の分離が高温高圧水による加水分解前にある程度でき、ポリオールは常温でも液状のため送液の問題点の多くが解決する。またアミノリシスでできるポリオール難溶分が高温高圧水による加水分解前に除去できるので加水分解後のポリオールの精製がより簡単になる。更に本発明ではポリアミン化合物に対して用いるポリウレタンの量が多いという大きな特徴を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 熊木 高志

大阪府大阪市淀川区十三本町二丁目17番85
号 武田薬品工業株式会社化学品カンパニー
内